

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 44 34 899 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 08 G 69/26

C 08 L 77/06

B 32 B 27/34

B 32 B 27/08

B 65 D 65/38

A 22 C 13/00

// C08J 3/20 (C08L

23:08,31:04)C08J

5/18,B29C 47/26,

49/02,51/08 (B29K

77:00)

(71) Anmelder:

EMS-Inventa AG, Zürich, CH

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, 81671 München

(72) Erfinder:

Presenz, Ulrich, Dr.rer.nat., Trin, CH; Hewel, Manfred, Dr.rer.nat., Rodels, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Copolyamide

(55) Die Erfindung betrifft neue teilaromatische Copolyamide auf Basis der Monomerbausteine Metaxylylendiamin und Hexamethylendiamin als Aminkomponenten sowie Adipinsäure und mindestens einer weiteren Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, wobei die Copolyamide aus folgenden Komponenten bestehen:
(a) 5-30 Gew.-% Hexamethylendiamin,
(b) 10-40 Gew.-% Metaxylylendiamin,
(c) 15-50 Gew.-% Adipinsäure,
(d) 5-45 Gew.-% mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Sebasinsäure und/oder Azelainsäure,
wobei sich die Komponenten (a) bis (d) auf 100 Gew.-% ergänzen und die Säuregruppen und die Aminogruppen im wesentlichen in äquimolaren Anteilen vorliegen. Diese neuen Copolyamide werden zur Herstellung von Barrierefächern für Mono- bzw. Mehrschichtverbunde wie Folien oder Behälter, Infusions- oder Ostomybeutel, Schrumpfbeutel für Fleisch-, Fisch- und Käseverpackungen, oder Wursthüllen, wobei die Copolyamide rein oder als Mischung mit anderen Polymeren, insbesondere in Kombination mit weiteren Polymerschichten, vorliegen können, verwendet.

DE 44 34 899 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 96 602 014/187

6/32

BEST AVAILABLE COPY

DE 44 34 899 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand. Die Erfindung betrifft insbesondere neue teilaromatische, in der Regel teilkristalline Copolyamide. Materialien aus diesen Copolyamiden weisen eine spezielle Kombination aus mechanischen Eigenschaften (u. a. Zähigkeit, Flexibilität), thermischen Eigenschaften (u. a. Schmelzpunkt, Sterilisierbarkeit) und Barrierefunktion auf.

In der Verpackungs- und Nahrungsmittel- sowie in der pharmazeutischen Industrie besteht seit langem ein ansteigender Bedarf für geeignete Kunststoffmaterialien zum Ersatz von Glas- und Metallverpackungen. Dies gilt insbesondere für Nahrungsmittel, Getränke und pharmazeutische Produkte. Die in diesen Bereichen angewendeten Mehrschicht-Verpackungssysteme enthalten in der Regel mehrere Schichten aus verschiedenen Polymeren wie Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und -fluorid, Polyvinylalkohol, Polyethylenvinylalkohol, Polyamide, Ionomere, Polyester, Polycarbonate, Polyacrylate und andere Polymere, deren Blends oder deren Mischungen.

Durch die vorgenannten Verpackungssysteme sollen Nahrungsmittel, Getränke sowie medizinische, chemische und biologische und pharmazeutische Produkte geschützt werden. Die Verpackungssysteme umfassen im weitesten Sinne Schläuche, Rohre, Flaschen, Container, Verpackungsfolien und dergleichen.

Voraussetzung ist jedoch für die vorgenannten Anwendungsbereiche, daß die eingesetzten Kunststoffmaterialien zusätzlich zu einer guten Verarbeitbarkeit und guten mechanischen Eigenschaften Barrierefähigkeiten gegenüber Gasen wie Sauerstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und weiteren Gasen aufweisen. Weiterhin soll eine Barriere gegenüber Aroma- und Duftstoffen oder toxischen und/oder nicht-toxischen Gasen bereitgestellt werden.

In der Patentliteratur wurden bislang viele Lactam-haltige Copolyamide beschrieben, die den Nachteil aufweisen, daß Monomere aus der Copolyamidschicht migrieren, was bei Verpackungen im Lebensmittelbereich unzulässig bzw. aus toxikologischer Sicht bedenklich ist.

Copolyamide mit Metaxylylendiamin (MXDA) als Komponente sind schon oft beschrieben worden, so auch in EP-A 411 791, EP-A 288 972, GB-A 1,575,801, JP-A 01319531, JP-A 02089643, JP 05064866, JP 52135352 mit aromatischen Dicarbonsäuren, vor allem Isophthalsäure und Terephthalsäure als Comonomeren. Copolyamide dieser Art sind aufgrund der nötigen, hohen Kondensationstemperaturen und der auftretenden hohen Schmelzviskositäten schwierig herzustellen. Die resultierenden Materialien zeigen eine sehr hohe Steifigkeit und sind spröde.

Copolyamide mit MXDA und Caprolactam, wie sie in DE-AS 18 12 018, JP 52135353, US-A 4 826,955 und WO 93/21276 beschrieben worden sind, müssen für den Einsatz im Verpackungsbereich extrahiert werden, um die Migration des Restlactams zu verringern. Der zusätzliche Extraktions schritt senkt die Rentabilität des Materials. Trotzdem genügen die erhaltenen Materialien nicht allen Anforderungen, z. B. auf dem Medizinalsektor.

In EP-A 355 017 und JP-A 05295313 werden Copolyamide aus MXDA und dimeren Fettsäuren beschrieben. Copolyamide dieser Zusammensetzung zeigen aufgrund der langen Kohlenstoffketten der Fettsäurebausteine schlechte Barriereeigenschaften gegenüber Gasen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Copolyamide mit Metaxylylendiamin (MXDA) als Monomerkomponente für den Einsatz als Sperr- bzw. Barriereschicht in Mehrschichtverpackungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile des Standes der Technik, insbesondere

- hohe Schmelzviskosität
- hohe Steifheit
- hohe Sprödigkeit

überwinden sowie die Notwendigkeit für

- hohe Kondensationstemperaturen
- einen zusätzlichen Extraktions schritt vermeiden.

Dabei soll die Kombination von mechanischen Eigenschaften, thermischen Eigenschaften und Barrierefunktion im Vordergrund stehen.

Diese Aufgabe wird durch das teilaromatische Copolyamid gemäß Anspruch 1 bzw. die Verwendung gemäß Anspruch 5 bzw. die Barriereschicht gemäß Anspruch 7 bzw. den Mehrschichtverpackungskörper gemäß Anspruch 8 gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Copolyamidzusammensetzungen aus Metaxylylendiamin (MXDA) und mindestens drei weiteren Monomeren und deren Verwendung als Barriereschicht in Mehrschichtverbindungen.

Copolyamide aus MXDA und Hexamethylendiamin (HMDA) als Aminokomponenten sowie Adipinsäure und mindestens einer weiteren Dicarbonsäure ausgewählt, aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen sind Materialien, die die angeführten Nachteile nicht aufweisen.

Erfundungsgemäß liegt eine Kombination der folgenden Komponenten vor:

- 65 (a) 5—30 Gew.-% HMDA
- (b) 10—40 Gew.-% MXDA
- (c) 15—50 Gew.-% Adipinsäure

(d) 5—45 Gew.-% mindestens einer weiteren aliphatischen Dicarbonsäure mit 7 bis 10 Atomen.

Die Monomeranteile (a) bis (d) addieren sich zu 100 Gew.-%, wobei die Amin- und Säurekomponenten im wesentlichen in äquimolaren Anteilen vorliegen.

Dem Fachmann ist bekannt, daß bei der Polyamidherstellung zur Erzeugung definierter Polymerisationsgrade oder Endgruppen oder aber aus verfahrenstechnischen Gründen die Amin- oder die Säurekomponenten in einem leichten Überschuß, in der Regel nicht über 5 Mol-%, eingesetzt werden.

Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus

- (a) 8—27 Gew.-% HMDA
- (b) 13—39 Gew.-% MXDA
- (c) 19—47 Gew.-% Adipinsäure
- (d) 7—41 Gew.-% Sebazinsäure bzw. Azelainsäure oder deren Mischung,

wobei sich die Monomeranteile (a) bis (d) zu 100 Gew.-% addieren.

Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide können übliche Additive nach dem Stand der Technik, wie Kettenregler (bevorzugt Amine oder Diamine), Stabilisatoren, Antischäummittel, Kristallisationsbeschleuniger u. a. enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, teilaromatischen Copolyamide erfolgt in bekannter Weise nach dem Schmelzkondensationsverfahren.

Je nach Verwendung liegt der bevorzugte Bereich der relativen Viskosität des erfindungsgemäßen Copolyamids (gemessen als 0,5%-ige Lösung in m-Kresol bei 23°C) zwischen 1,6 bis 2,5. Es sind jedoch sowohl höhere als auch tiefere Viskositäten problemlos herstellbar.

Für den Mehrschichtverbund können mehrere, gegebenenfalls unterschiedliche Barrierefürschichten und mehrere weitere Polymerschichten verwendet werden. Bevorzugte weitere Polymerschichten sind Schutz- und Stützschichten, die dem Mehrschichtverbund definierte Gebrauchseigenschaften geben. Siegelschichten werden notwendigerweise eingesetzt, um den Mehrschichtverbund durch Heißsiegeln verschließbar zu machen. Auch Haftvermittlerschichten können mit Vorteil verwendet werden.

Bevorzugte Polymere für Schutz- und Stützschichten sind solche aus Polyamiden, Polyolefinen oder Polyestern.

Bevorzugte Haftvermittlerschichten sind funktionalisierte, das heißt mit funktionellen Gruppen versehene Polyolefine.

Siegelschichten bestehen vorteilhafterweise aus tiefschmelzenden Polymeren. Bevorzugt sind neben Polyolefinen auch sogenannte Inomere.

Die Herstellung der Mehrschichtverbunde erfolgt vorteilhaft auf Coextrusionsanlagen, kann aber auch mittels Laminierung durchgeführt werden.

Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen, teilaromatischen Copolyamide liegen in Mehrschichtverbunden für u. a. den Medizinalbereich, z. B. als einzige oder zusätzliche Barrierefürschicht in Infusions- und Ostomybeuteln oder in Schrumpfbeuteln für Fleisch-, Fisch- und Käseverpackung.

Als spezielle Verwendung ist auch diejenige als Blendkomponente für Mischungen mit Ethylenvinylalkohol zu nennen, die der Verbesserung der Tiefzieheigenschaften und der Flexibilität des Ethylenvinylalkohols dient und mit einer relativ geringen Einbuße an Barrierefürwirkung verbunden ist. Derartige Blends können zur Herstellung von Behältern verwendet werden.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit bietet die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolyamide für die Herstellung von Mono- und Mehrschicht-Wursthüllen. Hierzu kann das erfindungsgemäße, teilaromatische Copolyamid rein oder als Mischung mit anderen Polymeren, z. B. Polyamiden, bevorzugt Polyamid 6, verwendet werden.

In allen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Copolyamide im nicht orientierten oder im uniaxial bzw. biaxial orientierten Zustand verwendet werden.

Auch ist eine Sterilisation der erfindungsgemäßen Copolyamide zum Teil ohne Verlust der mechanischen Festigkeit und mit nur sehr geringer Einbuße an Transparenz möglich.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung.

Ein gut rührbarer Autoklav wird mit den Monomeren beschickt, die der Zusammensetzung aus der Tabelle 1 entspricht. In der Druckphase baut sich bei einer Temperatur von ca. 270°C ein Druck von 18 bis 20 bar auf. Dieser wird in der anschließenden Entspannungsphase abgelassen. Im folgenden Entgasungsschritt findet der endgültige Aufbau statt. Die Temperatur der Schmelze sollte 275°C nicht übersteigen. Der gesamte Vorgang dauert zwischen 6 und 9 Stunden.

Das Produkt wird über eine Schmelzpumpe als Strang ausgetragen, in einem Wasserbad abgekühlt, granuliert und anschließend getrocknet.

60

65

Tabelle 1
Zusammensetzung in Gew.-%

	HMDA	MXDA	Adipinsäure	Sebazinsäure
Beispiel	24,28	18,97	35,63	21,12

Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen, teilaromatischen Copolyamids sowie die Eigenschaften der auf einem Folienextruder hergestellten Copolyamid-Folien sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Mit Hilfe eines Gasdurchlässigkeitprüfgerätes gemäß Norm DIN 53380 (ISO 2556) konnten die in Tabelle 3 aufgeführten Sauerstoff- und Kohlendioxidpermeationen gemessen werden.

Weiterhin wurde die Reißfestigkeit der erfindungsgemäßen Blasfolien (50 µm) gemäß ISO 1184, gemessen quer zur Maschinenrichtung, ermittelt. Dabei wurden Werte zwischen 60 bis 80 N/mm² für die erfindungsgemäßen Copolyamidfolien gemessen.

Tabelle 2
Eigenschaften

Schmelzviskosität (275 °C/5kg)	[Pa s]	100 - 600
Kerbschlagzähigkeit Charpy, 23 °C **	[kJ/m ²]	*
Zug-E-Modul **	[N/mm ²]	500
TG DSC (Wendepunkt)	[°C]	57
Schmelzpunkt	[°C]	181

* Prüfstäbe ohne Bruch (nach DIN 53453)

** gemessen an konditionierten Prüfkörpern

rF = relative Feuchtigkeit

50

55

60

65

Tabelle 3

Eigenschaften

Blasfolie von 50 µm Dicke		
Permeation	[cm ³ /m ² d bar]	
Sauerstoff	0% rF	50
	85% rF	20
Kohlendioxyd	0% rF	140
	85% rF	190

Permeation: Messgeräte 0% rF Lissy L 100
 85% rF Mocon Oxtran Twin

Patentansprüche

1. Teilaromatisches Copolyamid auf Basis der Monomerbausteine Metaxylylendiamin und Hexamethylendiamin als Aminkomponenten sowie Adipinsäure und mindestens einer weiteren Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolyamid aus folgenden Komponenten besteht:
- (a) 5–30 Gew.-% Hexamethylendiamin,
 - (b) 10–40 Gew.-% Metaxylylendiamin,
 - (c) 15–50 Gew.-% Adipinsäure,
 - (d) 5–45 Gew.-% mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Sebazinsäure und/oder Azelainsäure, wobei sich die Komponenten (a) bis (d) auf 100 Gew.-% ergänzen und die Säuregruppen und die Aminogruppen im wesentlichen in äquimolaren Anteilen vorliegen.
2. Copolyamid gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus
- (a) 8–27 Gew.-% Hexamethylendiamin,
 - (b) 13–39 Gew.-% Metaxylylendiamin,
 - (c) 19–47 Gew.-% Adipinsäure,
 - (d) 7–41 Gew.-% mindestens einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 7 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Sebazinsäure und/oder Azelainsäure, besteht, wobei sich die Komponenten (a) bis (d) auf 100 Gew.-% ergänzen und die Säuregruppen und die Aminogruppen im wesentlichen in äquimolaren Anteilen vorliegen.
3. Copolyamid gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus etwa 24 Gew.-% Hexamethylendiamin, etwa 19 Gew.-% Metaxylylendiamin, etwa 35 Gew.-% Adipinsäure und etwa 21 Gew.-% Sebazinsäure besteht.
4. Copolyamid gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine relative Viskosität (gemessen als 0,5%-ige Lösung in m-Kresol bei 23°C) zwischen 1,6 und 2,5 besitzt.
5. Verwendung des Copolyamids gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Blends mit anderen thermoplastischen Polymeren, insbesondere mit Ethylenvinylalkoholpolymeren.
6. Verwendung des Copolyamids gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Barrierefürschichten für Mehrschichtverbunde wie Folien oder Behälter, Infusions- oder Ostomybeutel, Schrumpfbeutel für Fleisch-, Fisch- und Käseverpackungen oder für Mono- bzw. Mehrschicht-Wursthüllen, wobei die Copolyamide rein oder als Mischung mit anderen Polymeren, insbesondere in Kombination mit weiteren Polymerschichten, vorliegen können.
7. Barrierefürschicht aus teilaromatischem Copolyamid, insbesondere für Mehrschichtverpackungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierefürschicht transparent ist und das Copolyamid ein teilaromatisches Copolyamid gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 ist.
8. Mono- bzw. Mehrschicht-Verpackungskörper, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens eine Barrierefürschicht aus einem teilaromatischen Copolyamid gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder mindestens eine Barrierefürschicht aus Mischungen des teilaromatischen Copolyamids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 mit anderen thermoplastischen Polymeren, insbesondere mit Ethylenvinylalkoholpolymeren enthält.
9. Verpackungskörper gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich zu der mindestens einen Barrierefürschicht weitere Polymerschichten, insbesondere Stütz- und/oder Schutzschichten und/oder Siegelschichten und/oder Haftvermittlerschichten, enthält.

10. Verpackungskörper gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere bzw. die Polymerschichten ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Polyvinylalkohol, Polyacrylat, Polyolefin, Polyester, Copolyester, Polyamid, Copolyamid, Polycarbonat oder anderen Polymeren, deren Blends oder deren Mischungen besteht.

5 11. Verpackungskörper gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Barrièreschicht aus Mischungen des teilaromatischen Copolyamids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 mit anderen Polymeren, insbesondere Polyamiden, besonders bevorzugt Polyamid 6 besteht.

10 12. Verpackungskörper gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Folie, ein Behälter, ein Infusions- oder Ostomybeutel, ein Schrumpfsbeutel für Fleisch-, Fisch- und Käseverpackungen oder eine Wursthülle ist.

13. Verpackungskörper gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Coextrusion, Blasformen, gegebenenfalls kombiniert mit Tiefziehen, hergestellt ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65